

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001203180
PUBLICATION DATE : 27-07-01

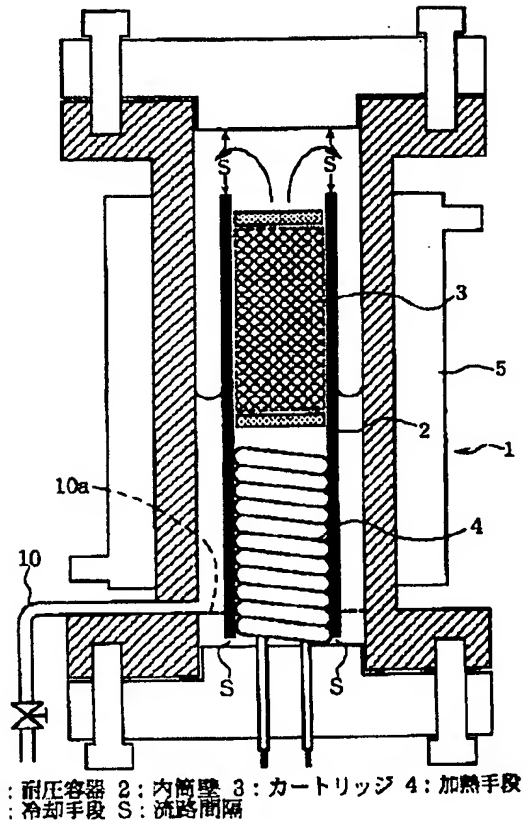
APPLICATION DATE : 18-01-00
APPLICATION NUMBER : 2000008535

APPLICANT : S R KAIHATSU:KK;

INVENTOR : KANNO MASAYUKI;

INT.CL. : H01L 21/304 B01D 11/00 B08B 3/08
B08B 3/10

TITLE : SUPERCRITICAL FLUID STIRRING
MECHANISM AND SUPERCRITICAL
FLUID CLEANING, EXTRACTING AND
REACTING EQUIPMENT IN WHICH
THE STIRRING MECHANISM IS
BUILT-IN



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a simple and superior stirring means capable of realizing a specified flow rate of supercritical fluid.

SOLUTION: A heating means 4 or a cooling means 5 is arranged at a lower part or an upper part of the center of a pressure vessel 1, and a cooling means or a heating means opposite to the above heating means or cooling means is arranged outside the pressure vessel. Heat convection, which circulates between the center of the vessel and an inner wall of the vessel, is generated in subcritical fluid or supercritical fluid, with which the inside of the vessel 1 is filled. By setting the difference of temperatures of the heating means 4 and the cooling means 5 at a proper level, the intensity of circulating flow due to the heat convection is controlled.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-203180
(P2001-203180A)

(43) 公開日 平成13年7月27日 (2001.7.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 1	H 0 1 L 21/304	3 B 2 0 1
B 0 1 D 11/00		B 0 1 D 11/00	4 D 0 5 6
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08	A
3/10		3/10	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-8535(P2000-8535)

(22) 出願日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(71) 出願人 597038080

株式会社エスアール開発

岩手県花巻市西大通り1丁目19番23号

(72) 発明者 新井 邦夫

仙台市太白区富沢3丁目4-6

(72) 発明者 猪股 宏

仙台市青葉区広瀬町5-38

(72) 発明者 スミス・リチャード・リー

仙台市太白区郡山6丁目5番10-404

(72) 発明者 カビメラ・ベナード

仙台市青葉区角五郎2丁目4番1号

(74) 代理人 100076598

弁理士 渡辺 一豊

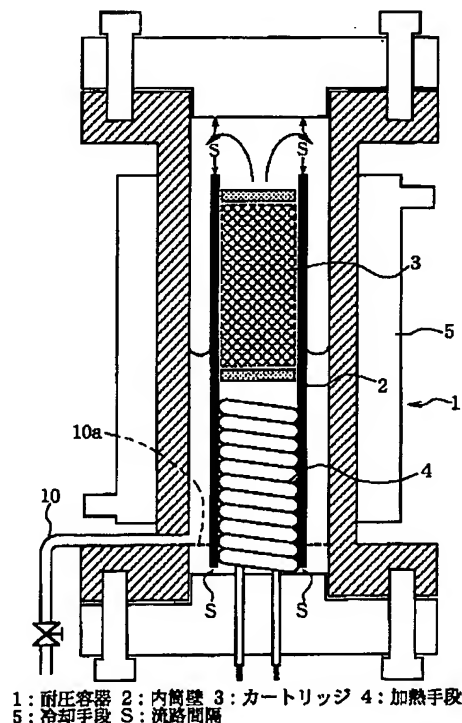
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超臨界流体攪拌機構とこれを組み込んだ超臨界流体洗浄、抽出、反応装置

(57) 【要約】

【課題】 超臨界流体の所定流速が実現し得る簡素で優れた攪拌手段を提供する。

【解決手段】 耐圧容器1内中央下部若しくは上部に加熱4若しくは冷却5手段を配設すると共に該耐圧容器外側には該加熱若しくは冷却手段に反対の冷却若しくは加熱手段を配設して、該容器1内に満たした亜臨界液体或いは超臨界流体に容器中心と容器内壁間を循環する熱対流を生じせしめ、該加熱4及び冷却5手段の温度差を適切に設定することにより該熱対流による循環流の強さを制御するとした。



1: 耐圧容器 2: 内筒壁 3: カートリッジ 4: 加熱手段
5: 冷却手段 S: 流路間隔

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐圧容器内中央下部若しくは上部に加熱若しくは冷却手段を配設すると共に該耐圧容器外側には該加熱若しくは冷却手段に反対の冷却若しくは加熱手段を配設して、該容器内に満たした亜臨界流体或いは超臨界流体に容器中心と容器内壁間を循環する熱対流を生じせしめ、該加熱及び冷却手段の温度差を適切に設定することにより該熱対流による循環流の強さを制御することとしたことを特徴とする超臨界流体攪拌機構。

【請求項2】 耐圧容器内において、上、下に所定の流路間隔を確保して被洗浄、反応物収容のカートリッジを装着の断熱材よりなるところの内筒壁を配設し、当該内筒壁内上若しくは下部に熱対流発生用の冷却手段若しくは加熱手段を配すると共に耐圧容器外側には該冷却若しくは加熱手段に反対の加熱若しくは冷却手段を配設することとしたことを特徴とする超臨界流体攪拌機構。

【請求項3】 洗浄室下部に保圧弁を兼ねた流体ドレーン確保した請求項2記載の超臨界流体攪拌機構。

【請求項4】 耐圧洗浄室内に上、下に所定の流路間隔を確保して被洗浄物収容のカートリッジを装着の断熱材よりなるところの内筒壁を配設し、当該内筒壁内上若しくは下部に熱対流発生用の冷却手段若しくは加熱手段を配すると共に洗浄室外側には該冷却若しくは加熱手段に反対の加熱若しくは冷却手段を配設することとした超臨界流体洗浄機構を備えた耐圧の洗浄室とこれよりも低い位置に設置の耐圧の加熱室とを連絡管を介して連通させ、当該加熱室と該洗浄室よりも高い位置に設置の耐圧の冷却室とを連絡管を介して連通させ、さらに、当該冷却室と前記の洗浄室とを連絡管を介して連通させ、上記加熱室手前と冷却室出側との間にバイパス用連絡管を介配して循環路を形成し、当該循環路における該加熱室と冷却室との熱交換部の間にはヒートポンプを配設して合理的な省エネルギーのもとで温度制御をすると共に該加熱室と該冷却室との間の連絡管途中には高性能フィルターを介装させ、該加熱室底には沈降物、析出物回収用の容器を付設するとして、循環路中に投入充填の超または亜臨界流体を該ヒートポンプの温度制御による密度差付与での対流による連続の清浄化の循環流をさせ投入流体の常時清浄を期することとしたことを特徴とする超臨界流体洗浄、抽出、反応装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、洗浄、抽出、反応に好適な超臨界流体攪拌機構とこれを組み込んだ超臨界流体洗浄装置に関する。

【0002】

【従来の技術】耐圧容器内に半導体等の被洗浄物を収納し、超臨界供給手段により、超臨界流体を耐圧容器に注入して超臨界流体を被洗浄物に接触させると、被洗浄物に付着する水分、有機物が超臨界流体に溶解し、超臨界

流体側に移動する。この水分や有機物を溶解した超臨界流体を適宜の手段により、耐圧容器から排除すると、あとに精密洗浄された被洗浄物が得られる。このものは水分が除去されているので、従来の所謂ウェット洗浄法における煩わしい乾燥仕上げが不要である。

【0003】上記の汚染物を溶解した超臨界流体を分離槽で減圧させると溶解している汚染物が析出し（溶媒の分離を省エネルギー的かつ非常に容易に達成する）、汚染物を放出した超臨界流体は再び利用することが可能である。

【0004】これは、図5の純物質の状態図に見られるように、臨界点近傍で、圧力および温度の条件が臨界点よりも大、臨界点よりも高である高密度流体のことを意味する超臨界流体がもつ特性「（1）わずかの圧力、温度変化で大きな密度変化が得られ、一般に物質の溶解度は密度と比例するので、圧力、温度変化のみにより大きな溶解度差が得られることになる。（2）超臨界流体の密度は、液体と類似しているが、低粘性（気体よりも低い）高拡散性であり、したがって、物質移動の面でより有利になる。」をたくみに利用した半導体基板等の洗浄に用いられるようになった最新の洗浄技術である。

【0005】その原理は、第1に、超臨界流体の粘度が小さいことは、狭い部分への侵入がし易いことを示し、該流体の密度が大きいことは、基板に付着・含浸する汚染物質、特に有機質の流体への溶解性が高いこと、第2に、上記した洗浄作用は、汚染物質を含有する超臨界流体がもたらすが、その密度を小さくすることにより溶解作用が小さくなり、その分、上記した含有成分を液状および固体状に析出する。したがって、減圧された分離槽で、これらの成分を回収できることを利用して成る。

【0006】汚染物を析出して洗浄された超臨界流体は貯蔵手段を介して耐圧容器にリサイクルするとして閉じられた再循環システムが構築される。

【0007】叙上の原理は抽出にも利用されるものであり、また、叙上（2）の特性は、超臨界流体は高密度でありながら液体に比較して分子運動も激しいことをも意味し、物質の反応にも利用（アルコール製造等）される。

【0008】上述の如き超臨界流体の特性は亜臨界流体をも持つ。亜臨界流体とは、圧力・温度状態図において臨界点手前近傍の領域にある流体をいい、圧縮流体とこれと飽和（平衡）にあるガスの併存状態にある。この領域の流体は、超臨界流体とは区別される。

【0009】しかし、叙上耐圧容器内にて行われる洗浄、抽出、反応作用は、滞留溶媒液（超臨界流体）中に単に被洗浄物が静置されるのみでは溶媒液の有効な対被洗浄、抽出、反応物接触と被洗浄物粒子の強制剥離は期し難く、溶媒液を攪拌動させて接触機会並びに剥離に必要とされる流速（1 m/sec程度の流速で付着物粒子は剥離される）を確保することとしたところの提案が数多

くなされている。

【0010】すなわち、特開平7-171527号は洗浄器に温度制御手段を配し、かつ、超音波発生器を内装し、温度制御手段で液化を促して超音波エネルギーによるキャビテーションを作用させるとしている。

【0011】本発明者等のなした特開平10-94766号、特開平10-163152号にあっては、音波発生装置と回転翼とを内装してキャビテーションと攪拌流を作用させるうに洗浄器に膨張用の低圧室を連絡させて、溶媒液にバブリングを発生させるとしている。特開平11-87306号にあっては洗浄室全体の回転、揺動で間接的な攪拌をするとしている。特開平10-43702号にあっては、溶媒液に、回転被洗浄物容器に対して回転を与え得る螺旋流動圧力エネルギーを付与して投入するとしている。

【0012】特開平11-500078号にあっては、内室に静置の被洗浄物に対し、強制攪拌手段によって溶媒液を該内室外周を流動させたうに、該内室天井に穿孔の整流孔群から流下させて被洗浄物と接しさせ内室に接続の出口から流出させるとしている。

【0013】

【本発明が解決しようとする課題】叙上の諸攪拌実現提案はいずれも単に固定側の被洗浄、反応物に対する移動側の超臨界流体を強制的に移動させようと常圧下の水の場合に考えられるような発想のものであり、その洗浄（流速1m/sec程度）にはあまりにも余力のあり過ぎる対応は、別段超臨界流体の特性を十分に勘案してなされたものではなく、既に通常の流体（気体、液体）で確立された攪拌手段の転用にすぎない。

【0014】しかして、高圧の洗浄器に攪拌翼の取り付けに際しての貫通駆動部材についてのシール加工上の困難（ゴムシールがゴムの対超臨界流体劣化で使用不可能）（特開平10-94766号、特開平10-163152号、特開平11-500078号）、高圧室へのこれを上廻る高圧付与設備を要する点（特開平10-43702号）、液体内でないと有効でない、音波振動のため亜臨界域になければならず溶解力に優れる超臨界域の溶媒使用が不可能（特開平7-171527号、特開平10-94766号、特開平10-163152号）、さらには、無理な強制流動付与のために循環もなく流出させねばならず、非経済的な面（特開平10-43702号、特開平11-500078号）、重量面での不便な制約を受ける点（特開平11-87306号）等の難点を有する。

【0015】本発明は、叙上の事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、超臨界流体の特性の高密度、低粘性、つまり動粘度（ $\nu = \eta / \rho$ ν ：動粘度（ m^2 / sec ）， η ：粘度， ρ ：密度）の低さを有効に活用して、耐圧容器内に熱対流を生じさせ簡単に機械的手段によることなくして所望の洗浄、抽出、反応に有

効なる流速を確保するとして、簡便な手当でもって優れた洗浄、抽出、反応作用を奏することの出来る超臨界流体攪拌機構と、これを組み込んだ合理的な循環式の超臨界流体洗浄装置を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の超臨界流体攪拌機構は、耐圧容器内中央下部若しくは上部に加熱若しくは冷却手段を配設すると共に該耐圧容器外側には該加熱若しくは冷却手段に反対の冷却若しくは加熱手段を配設して、該容器内に満たした亜臨界液体或いは超臨界流体に容器中心と容器内壁間を循環する熱対流を生じせしめ、該加熱及び冷却手段の温度差を適切に設定することにより該熱対流による循環流の強さを制御するとしたものである。

【0017】耐圧容器内において、上、下に所定の流路間隔を確保して、被洗浄、抽出、反応物収容のカートリッジを装着の断熱材よりなるところの内筒壁を配設し、当該内筒壁内上若しくは下部に熱対流発生用の冷却手段若しくは加熱手段を配すると共に耐圧容器外側には該冷却若しくは加熱手段に反対の加熱若しくは冷却手段を配設するとしたものである。

【0018】本発明の超臨界流体洗浄装置は、上記構成よりなる耐圧の洗浄室とこれよりも低い位置に設置の耐圧の加熱室とを連絡管を介して連通させ、当該加熱室と該洗浄室よりも高い位置に設置の耐圧の冷却室とを連絡管を介して連通させ、さらに、当該冷却室と前記の洗浄室とを連絡管を介して連通させ、上記加熱室手前と冷却室出側との間にバイパス用連絡管を介して循環路を形成し、当該循環路における該加熱室と冷却室との熱交換部の間にはヒートポンプを配設して合意的な省エネルギーのもとで温度制御をすると共に該加熱室と冷却室との間の連絡管途中には高性能フィルターを介装させ、該加熱室底には沈降物、析出物回収用のポンペを付設するとして、循環路中に投入充填の超または亜臨界流体を該ヒートポンプの温度制御による密度差付与での対流による連続の清浄化の循環流をさせ投入流体の常時清浄化を期するとしたものである。

【0019】

【作用】熱対流発生用の冷却手段若しくは加熱手段により耐圧容器内には容器中央と容器内壁間又は内筒壁内外間を循環する対流が生じる。

【0020】この対流の流速は超臨界流体の低動粘度故に洗浄力を奏するに有効なる1m/sec程度の流速には簡単に達することが出来てしまう。

【0021】ここに別段機械的な強制攪拌手段を講じることなく、投入溶媒を有効に使用し得、超臨界域、亜臨界域のいずれでも有効に作用する簡単構造の洗浄、抽出、反応に好適なる攪拌機構が構成される。さらに、加熱と冷却の温度差の設定度合に応じて流速は自在に制御される。

【0022】叙上攪拌機構を組み込んで成る洗浄、抽出、反応装置には、バイパスを介して投入流体を清浄化して待機するリサイクル溶媒質循環路が接続され、この環路の上、下位の冷却室、加熱室間にはヒートポンプが配設されて合理化されていて、下で加熱、上で冷却の密度差付与により循環対流が形成され、叙上の対流は、加熱室での密度変化での析出沈降、当該加熱で密度を低くされ、高性能フィルター使用を可能としての洗浄で清浄化されて戻るものであり、清流化され、常時高度に清浄化された投入用流体を待機させる。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図1～4に基づいて説明する。

【0024】図1～3は、本発明の超臨界流体攪拌機構の請求項2に記載の各種タイプ（請求項1と請求項2との発明は耐圧容器内に内筒壁がないか、あるかの差異のみであり、簡素な請求項1の発明の図示は省略した）を示し、耐圧容器1内には上、下に所定の流路間隔S、…を確したセラミック等の断熱材よりなる内筒壁2が配設され、当該内筒壁2には被洗浄、抽出、反応物を収容するカートリッジ3が装着される。内筒壁2は熱対流循環流のガイドのために介配するを良しとするものである。

【0025】図1において、内筒壁2内の下部にヒーター4が、耐圧容器1外側にはクーラー5が配される。

【0026】図2にあっては、内筒壁2内上部にクーラー6が、耐圧容器1外側にはヒーター7が配される。図3にあっては、内筒壁2内下部にクーラー8が、耐圧容器1外側にはヒーター9が配される。

【0027】各図において10は容器1内面と内筒壁2外面との間対流の下流側にフィルター10aを配設して設けられるを良しとするドレーンである。当該ドレーン10のバルブに必設の保圧弁を兼ねさせるとよい。

【0028】しかして、各図においては、内筒壁2内の上若しくは下部に介入のヒーター、クーラーの存在により内筒壁2内に上昇流、下降流を生じると共に該ヒーター、クーラーと反対の熱源をもってしての洗浄室1外側のクーラー、ヒーターによって内筒壁2外側に上昇流、下降流を生じ、内筒壁2内外での互いに補完し合う流れによって図中矢示のなめらかな熱循環対流を発生させる。

【0029】この循環対流における上記補完作用は内筒壁2の断熱性により好ましく維持される。

【0030】該ドレーン10はヒーターからの受熱で室1内が温まり、投入流体の温度が上昇し、膨張によって室1内が高圧化する場合、室1内を所定の安全圧に制御すると共に洗浄物、抽出物、反応物を多く含む流体を系外へ排出し、かつ、再循環流の清純化を期するためのものである。

【0031】如上の如く極めて簡単な構成であるが、超臨界流体の特性たる低動粘度故に洗浄に必要とされる流

速（1m/sec程度）の実現は容易に達成される。反応にあっても流体の有効接触が増加して反応が促進される。

【0032】図4は、上記の容器1を循環路に組み込んだ超臨界流体洗浄、抽出、反応装置を示す。図中11は耐圧容器1よりも低い位置に設置の耐圧の加熱室であり、12は高い位置に設置の耐圧の冷却室を示す。これ等3室は連絡管13、14、15を介して連通され、環路を形成している。さらに、加熱室11手前と冷却室12出側との間にはバイパス用連絡管17が介配されている。加熱室11と冷却室12との間にはヒートポンプ16が配設されている。これによりこの部で上下に密度差が付与される環路に充填の流体には対流が生じる。該連絡管17でのバイパス形成では洗浄室1を除いた環路での循環となる。該加熱室11底には回収用のポンプ19が配され、沈降物やここでの密度差付与で析出した物質を回収する。

【0033】図示例のヒートポンプ16は、汎用のR22を使用の与熱に圧縮機16aでの圧縮熱を、奪熱に膨張弁16bでの膨張熱を利用するタイプのものを示す。なお、図中16cは液化補完用のサブクーラーである。

【0034】しかして、加熱、冷却という同一流路中での対称的な熱の省エネ化を達成しつつ、流体の温度制御が自在であるので、析出度合、環流流体の状態（超臨界、亜臨界）制御も自在である。

【0035】ヒートポンプ16としては図示省略するがその他ヒートパイプを介して連絡のペルチェ素子も考えられる。加熱室11と冷却室12の間には高性能フィルター18が介配されているので、密度を小さくされて上昇する流体中の加熱室11中で非沈降、非析出の物質を捕捉する。これにより、流体の静浄化がなされる。フィルター18は連続運転を可能とすべく図示の如くバイパスを確保したものにする。

【0036】しかして、ここに優れた容器1に対して何時でも静浄化された投入用流体をバイパス環路中に確保して待機する理想的な再循環システムに構築の超臨界流体洗浄装置が提供される。かかる効能から、補給流体の接続は加熱室11にするとポンプ内の錆等の汚れを除去しての投入となり得て好ましい。

【0037】なお、本装置にあっては高圧ポンプ等の高圧流体搬送装置が不要（冷却室12から耐圧容器1への搬送、容器1から加熱室11への搬送はいずれも重力落下にて成し得る）のため、コスト上有利となっている。

【0038】

【発明の効果】以上の如く本発明は構成されるので、機械力に頼ることのない簡易構成をもって洗浄、抽出、反応に必要な所定の流速を容易に実現し得る攪拌機構とこれに省エネの投入流体の静浄化を期し得る循環路を付加した理想的な再循環システムの超臨界流体洗浄、抽出、反応装置とを提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の攪拌機構の縦断説明図である。

【図2】本発明の攪拌機構の縦断説明図である。

【図3】本発明の攪拌機構の縦断説明図である。

【図4】本発明の超臨界流体洗浄、抽出、反応装置の説明図である。

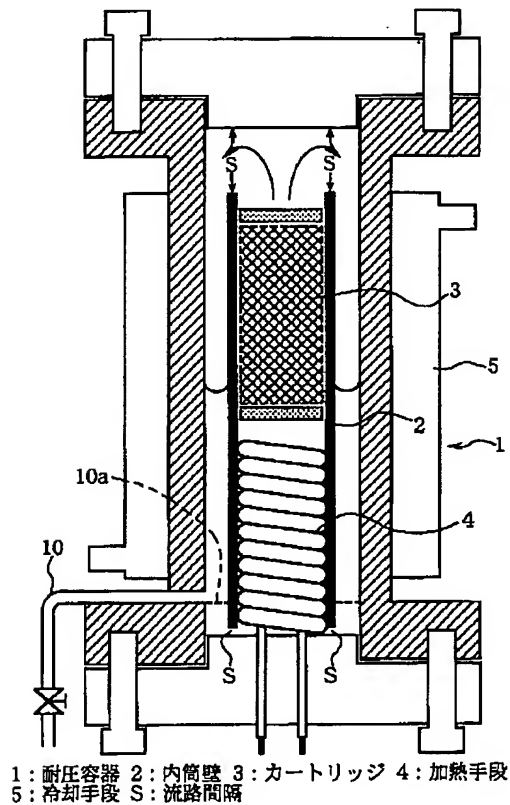
【図5】純物質の状態図である。

【符号の説明】

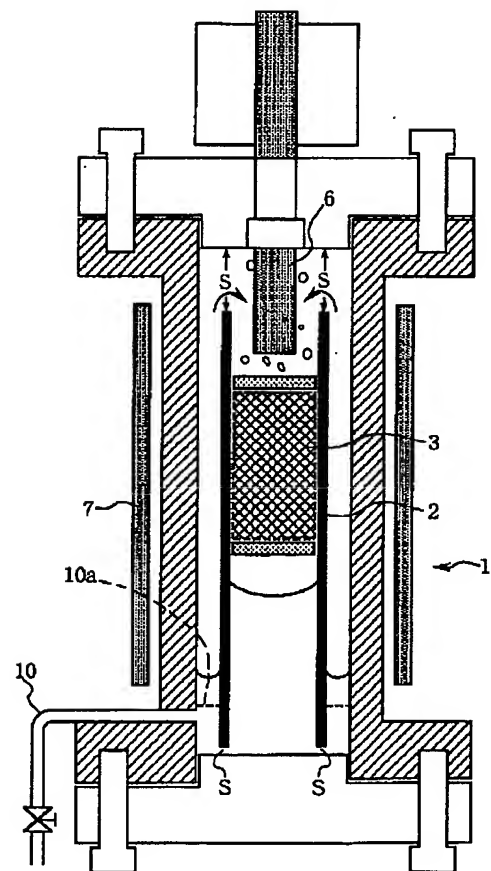
- 1 耐圧容器
- 2 内筒壁
- 3 カートリッジ
- 4 ヒーター
- 5 クーラー
- 6 クーラー
- 7 ヒーター
- 8 クーラー

- 9 ヒーター
- 10 ドレーン
- 10a フィルター
- 11 加熱室
- 12 冷却室
- 13 連絡管
- 14 連絡管
- 15 連絡管
- 16 ヒートポンプ
- 16a 圧縮機
- 16b 膨張弁
- 16c サブクーラー
- 17 連絡管
- 18 高性能フィルター
- 19 ポンペ

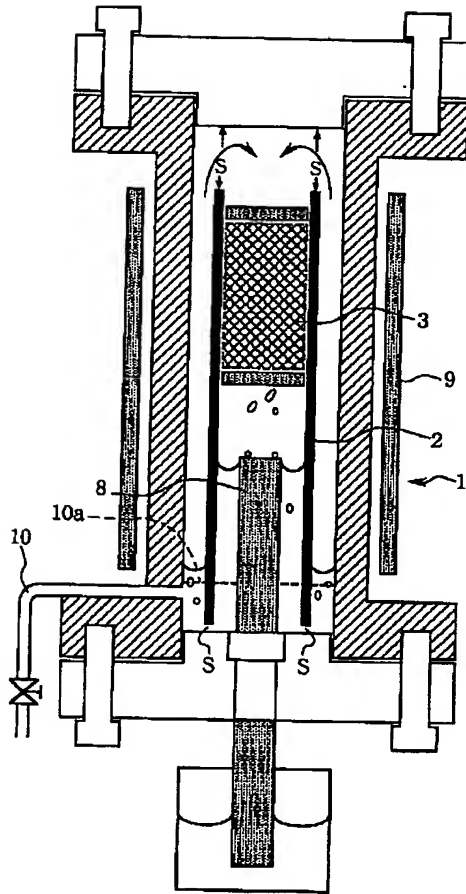
【図1】



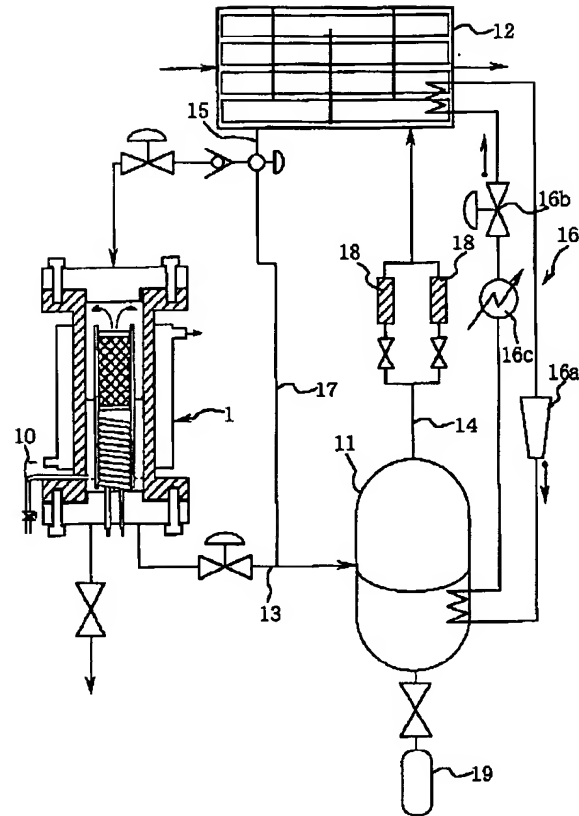
【図2】



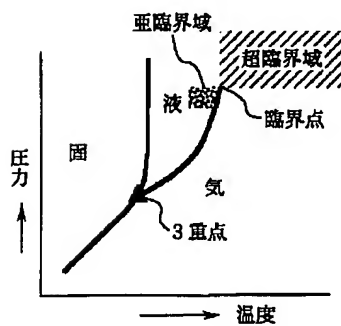
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 管野 昌彦
岩手県花巻市吹張町10番33号
(72)発明者 管野 昌之
岩手県花巻市吹張町10番33号

Fターム(参考) 3B201 AB01 BB82 BB90 BB92 CD11
CD22
4D056 AC24 BA16 CA06